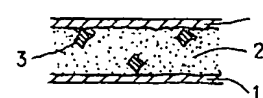


(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE PLATE FOR LED-ACID STORAGE BATTERY

(11) 5-89875 (A) (43) 9.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-249594 (22) 27.9.1991
 (71) SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD (72) HIROYUKI SATO(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/20, H01M4/22

PURPOSE: To enhance the productivity of an electrode for lead-acid storage battery by eliminating necessity for filling an electricity collector with an active substance in a short period of time.

CONSTITUTION: A slurry is prepared by kneading only with water an active substance of lead powder including minimum, and the grating part of a lattice 3 is filled with this slurry to form a slurry layer 2. Diluted sulphuric acid is scattered over the surface of this slurry layer 2 to form a lead sulphate layer 1. Provision of this layer 1, which has a large strength, decreases defect such as hole generation in an electrode plate due to dripping of the slurry even though the viscosity of the slurry layer 2 at the time of application is low. Because of large water content of the slurry, the initial capacity after chemical formation charging is enlarged.

**(54) MANUFACTURE OF Ni ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(11) 5-89876 (A) (43) 9.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-251954 (22) 30.9.1991
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) KAZUAKI OZAKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/26, H01M4/32

PURPOSE: To attach cobalt oxide to a sintered base board in an ideal condition using simple processes.

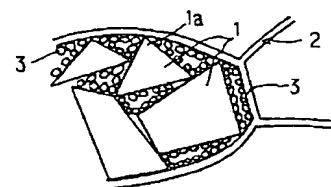
CONSTITUTION: A sintered base board is immersed in an acidic salt impregnating solution chiefly containing cobalt, taken out, dried, immersed in an alkaline solution in which cobalt is dissolved, turned into cobalt hydroxide, and is subjected to a heating process to produce cobalt oxide on the surface of the sintered base board. Thus the surface of base board is covered with a small amount of cobalt oxide to prevent corrosion effectively at the time of Ni salt impregnation and to hinder from being embrittled and the cycle characteristics are stabilized, and the operating voltage of the battery at discharging is enhanced, and the energy density is increased.

(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE OF HYDROGEN STORAGE ALLOY

(11) 5-89877 (A) (43) 9.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-249921 (22) 27.9.1991
 (71) SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD (72) TAKAO OGURA(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/26

PURPOSE: To prevent a three-dimensional mesh structure from being ruptured by powder of hydrogen storage alloy having edges with acute angle.

CONSTITUTION: A powder 1 of hydrogen storage alloy and an organic binder are kneaded together to form a paste, and a three-dimensional mesh structure 2 consisting of foaming nickel is filled with this paste to accomplish a material to neg. electrode. This material is compressed across the thickness. Furnace carbon black 3 is added to the paste. In case 4.0g/cm³ is exceeded by the filling density when the three-dimensional mesh structure 2 is filled with the hydrogen storage alloy 1, an organic binder is used as an organic binder which is a water solution containing polyvinyl alcohol 0.2-2.0% by weight of the paste, and thereto a furnace carbon black 0.1-1.0% by weight of the paste is added.



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05089876 A**

(43) Date of publication of application: **09.04.93**

(51) Int. Cl

H01M 4/26

H01M 4/32

(21) Application number: **03251954**

(22) Date of filing: **30.09.91**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **OZAKI KAZUAKI
OTSUKI KOZO**

(54) **MANUFACTURE OF NI ELECTRODE FOR
ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To attach cobalt oxide to a sintered base board in an ideal condition using simple processes.

CONSTITUTION: A sintered base board is immersed in an acidic salt impregnating solution chiefly containing cobalt, taken out, dried, immersed in an alkaline solution in which cobalt is dissolved, turned into cobalt hydroxide, and is subjected to a heating process to produce cobalt oxide on the surface of the sintered base board. Thus the surface of base board is covered with a small amount of cobalt oxide

to prevent corrosion effectively at the time of Ni salt impregnation and to hinder from being embrittled and the cycle characteristics are stabilized, and the operating voltage of the battery at discharging is enhanced, and the energy density is increased.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-89876

(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/26
4/32

識別記号

E 8520-4K
8520-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-251954

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 尾崎 和昭

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 大槻 浩三

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘

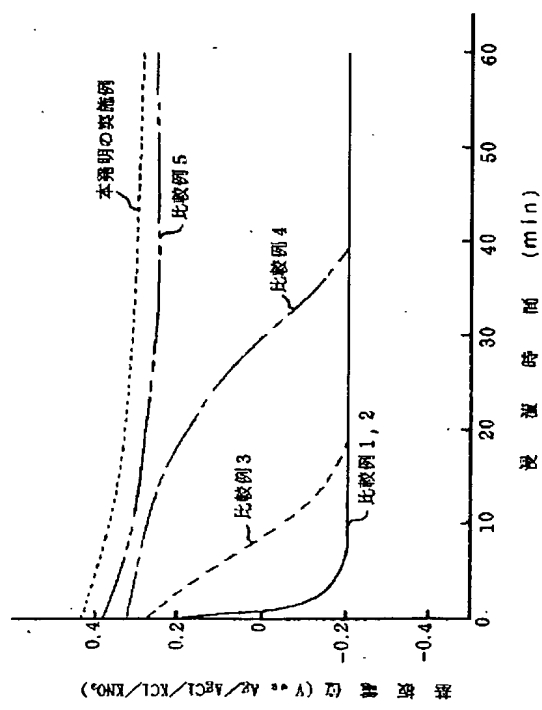
(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 簡単な処理工程で、コバルトの酸化物を理想的な状態で焼結基板に付着する。

【構成】 コバルトを主成分とする酸性塩含浸液に焼結基板を浸漬し、これを取り出して乾燥し、次いで、コバルトを溶解させたアルカリ溶液に浸漬して水酸化コバルトに転化した後、加熱処理して、焼結基板の表面にコバルトの酸化物を生成させる。

【効果】 焼結基板の表面を少量のコバルト酸化物で被覆して、ニッケル塩含浸時の腐食を有効に防止して脆弱化を阻止し、サイクル特性を安定させると共に、放電時の電池の作動電圧を向上してエネルギー密度を高くする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性の焼結基板を、コバルトを主成分とする酸性塩含浸液に浸漬した後乾燥して、表面にコバルトを含む化合物を付着させる工程と、
この工程で得られた焼結基板を、コバルトを溶解させたアルカリ溶液に浸漬し、コバルト溶解のアルカリ溶液によって、焼結基板の表面に付着されているコバルトを水酸化コバルトに転化する工程と、
水酸化コバルトをコーティングした焼結基板を加熱処理して、焼結基板の表面のコバルトを酸化する工程と、
ニッケル塩の含浸を伴う活物質充填操作を行う工程とからなるアルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面をコバルトの酸化物で被覆して耐食性を改善したアルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池の正極として用いられる焼結式ニッケル電極は、下記の工程で基板中に活物質を充填して製造される。

① 活物質保持体である多孔性ニッケル焼結基板を、硝酸ニッケルなどの酸性ニッケル塩含浸液に浸漬し、焼結基板の孔中にニッケル塩を含浸する。

② その後、酸性ニッケル塩を、アルカリ中で水酸化ニッケルに変化して活物質化させる。

【0003】この工程で製造されるニッケル電極は、1回の活物質充填操作では充分な量の活物質を充填できない。このため、この工程を数回繰り返すことによって、所要量の物質量を充填しているのが実状である。製造工程を簡略化するためには、1回の処理で、活物質の充填効率を上げることが要求される。このことを実現するために、高温で、高濃度の硝酸ニッケル水溶液などの溶解塩含浸液が使用される。この方法によると、当然のこととして、含浸液の腐食性が強くなる。このため、含浸液によって焼結基板が侵食され、基板を構成するニッケルが溶解されて極板が脆弱化し、サイクル性能の低下を招く欠点がある。

【0004】この欠点を解消するために、特開昭59-78457号公報および特開昭59-96659号公報に示す技術が開発されている。これ等の公報に記載される方法は、酸素の存在下で、高温にてニッケル焼結基板の表面に耐酸化性の酸化ニッケルを生成させて、基板の腐食を防止している。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法においても、酸化ニッケルの生成量が少ないと、基板の腐食を十分に抑えることができない。また、充分な効果を得ようとして、酸化ニッケルの量を増加させると、酸化ニッケルは導電性が悪いため、活物質と基板との導

電性が著しく損なわれて活物質の利用率が低下するという問題がある。

【0006】また特開昭63-216268号公報には、焼結基板の表面に、酸化コバルトの層を形成して、基板の腐食を防止させる方法が記載される。しかしながら、この方法も、腐食を十分に抑えるためには、相当量の酸化コバルトを添加する必要がある。少量のコバルトで、腐食を効果的に阻止することができない。とくに、この方法で焼結基板の表面に付着される酸化コバルトは、電池として電気的な特性、とくに電圧特性に悪影響を与える程度の量だけ付着しない限り、十分に腐食を阻止することができない。それは、酸化コバルトを、均一な膜状として付着できず、酸化コバルトを粒子状に付着して、粒子の間にピンホールができるのを防止できないことが理由である。

【0007】したがって、この方法は、腐食を効果的に阻止するために、コバルト量を増加する必要がある。そうすると、酸化コバルトが、水酸化ニッケル電極の作動電圧を低下させて、電極のエネルギー密度を低下させる弊害を生ずる。それは、コバルトの電位がニッケルに比較して低いことが理由である。

【0008】また、均一な膜状の酸化コバルトで焼結基板の表面を覆う方法として、コバルトを溶解したアルカリ処理液中に多孔性ニッケル焼結基板を浸漬させた後熱処理を行う方法が考えられる。しかしながら、この方法では、アルカリ中に溶解しうるコバルト量が少量であるため、焼結基板の表面に付着するコバルト量が極めて少なく、基板を腐食から十分に抑えることはできないという問題点があった。

【0009】本発明は、従来のこれらの欠点を解決することを目的に開発されたもので、本発明の重要な目的は、焼結基板に少量のコバルトを付着することによって、高温高濃度の酸性含浸液中での多孔性ニッケル焼結基板の腐食を有効に防止し、特性の優れたアルカリ蓄電池用水酸化ニッケル電極を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法は、前述の目的を達成するために、下記の①～④の工程でアルカリ蓄電池用ニッケル電極を製造する。

① 多孔性の焼結基板を、コバルトを主成分とする酸性塩含浸液に浸漬した後乾燥して、表面にコバルトを含む化合物を付着させる。

② 以上の工程で得られた焼結基板を、コバルトを溶解させたアルカリ溶液に浸漬する。この工程において、①の工程で基板表面に付着しているコバルト塩がアルカリと反応して水酸化コバルトに変化する。また、このアルカリ溶液中ではコバルトが錯塩を形成して溶解しており、このコバルトを溶解したアルカリ溶液が前記水酸化コバルトの表面を覆う。

③ 水酸化コバルトの表面がコバルトを溶解したアルカ

リ溶液で覆われた焼結基板を加熱処理して、焼結基板の表面にコバルトの酸化物を生成させる。

④ ニッケル塩の含浸を伴う活物質充填操作を行う。

【0011】

【作用】多孔性ニッケル焼結基板上にコバルトの酸化物層を形成すると、この酸化物層が保護膜の役割を果たす。コバルトの酸化物層は、多孔性ニッケル焼結基板を、高温、高濃度の酸性ニッケル塩の含浸したときにおける焼結基板の腐食と、脆弱化とを防止する働きがある。

【0012】コバルトの酸化物層が、焼結基板の腐食等を有効に防止するためには、多孔性ニッケル焼結体の全体を隙間なく被覆することが大切である。コバルトの酸化物層の一部に、ピンホールがあると、その部分から腐食が進行する。焼結基板の一部から腐食が開始されると、基板電位が低下し、ニッケル溶解電位まで到達し、基板全体に腐食が進んでいく。

【0013】焼結基板の表面を、コバルトの酸化物層でコーティングする従来の方法は、固体の状態、いいかえると、微細な粒子の状態で焼結基板の表面に生成させた水酸化コバルトを、熱処理によって固体の酸化コバルトに変化させるものである。この方法は、固体の状態での反応を進めているので、コバルトの酸化層にピンホールが生成しやすい。ピンホールのあるコバルト酸化層は、確実に焼結基板を保護することができない。この構造のコバルト酸化層で焼結基板を効果的に保護するためには、多量のコバルト酸化物層を焼結基板に付着する必要がある。焼結基板に付着される多量のコバルト酸化物は、電極のエネルギー密度を低下させる。

【0014】これに対して、本発明の方法では、まず焼結基板をコバルトを主成分とする酸性塩含浸液に浸漬し乾燥することによって、基板表面にコバルトを含む化合物が固体状態で付着し、その後、コバルトを溶解したアルカリ溶液に浸漬することによって、前記固体状態のコバルト化合物のピンホールを含む表面を、コバルトを溶解したアルカリ溶液が覆い、次工程の加熱処理によって、前記アルカリ溶液中のコバルトが酸化し析出して前記ピンホールを含む表面を覆い隠しているものと考えられる。このため、本発明の方法で処理された電極は、必要最低限のコバルトを付着することによって、有効にコバルト酸化膜のピンホールを閉塞できる特長がある。

【0015】ところで、コバルトを溶解したアルカリ処理液中に、焼結基板を浸漬する方法は、焼結基板の表面に膜状にコバルト酸化物膜を設けることができる。しかしながら、この方法では、コバルト量を多くすることができず、焼結基板の腐食を効果的に阻止することができない。

【0016】本発明の製造方法は、焼結基板の表面に、コバルトの化合物を固体の状態で付着し、その後、これをコバルトを溶解するアルカリ溶液に浸漬することによ

って、固体状のコバルトのピンホールを閉塞している。このため、本発明の方法は、固体状のコバルトと、そのピンホールを閉塞するコバルトとで焼結基板の表面を確実に被覆して効果的に腐食を防止できる特長がある。特に、アルカリ溶液に焼結基板を浸漬する工程において、溶液中に溶解しておくコバルトは、固体状のコバルト化合物のピンホールを閉塞するものであるから、この溶液中に添加したコバルトにより生成する層は、厚みの大きいものにする必要はない。

10 【0017】焼結基板をコバルトを溶解するアルカリ溶液に浸漬する工程において、好ましくは、アルカリ溶液中にはコバルトを飽和状態に溶解させる。このアルカリ溶液に焼結基板を浸漬すると、焼結基板に予め保持されているコバルトがアルカリ溶液に溶解することがない。このため、焼結基板に付着させるコバルト量を簡単に、しかも正確に制御できる特長がある。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法は、各工程の処理条件や使用材料等を下記のものに特定するものでない。本発明の方法は、特許請求の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

【0019】まず最初に、多孔性ニッケル焼結基板を製作する。焼結基板は下記の工程で製造する。

① カーボニルニッケル粉末に、水と、メチルセルロースとを混練してスラリーとする。

② スラリーを、ニッケル鍍金鉄芯体の両面に塗布して乾燥し、還元性雰囲気中で焼結する。

30 【0020】このようにして製作した多孔性ニッケル焼結基板は、多孔度が84%であった。得られた多孔性ニッケル焼結基板を下記の工程で処理して、アルカリ蓄電池用ニッケル電極とする。この多孔性ニッケル焼結基板を使用して、下記の処理をしてニッケル電極を製作した。

【0021】〔実施例〕次の工程で、ニッケル電極を製作し、それを使用してアルカリ蓄電池を製作する。

① 多孔性ニッケル焼結基板を、常温で、比重が1.05の硝酸コバルトに30分間浸漬する。

② その後、硝酸コバルト溶液から取り出して、80℃で60分間乾燥する。この工程で、焼結基板の表面にコバルトの硝酸塩が固体の状態で付着される。

③ 乾燥した焼結基板を、80℃で、比重が1.30の苛性ソーダ溶液に30分間浸漬する。苛性ソーダ溶液は、コバルトを飽和状態まで溶解している。

④ 苛性ソーダ溶液から焼結基板を取り出し、酸素の存在下で、温度180℃の環境で60分間熱処理を行う。この工程で、焼結基板の表面はコバルトの酸化物で被覆される。

⑤ 表面をコバルトの酸化物で被覆した焼結基板を、硝酸ニッケル水溶液に60分間含浸した後、乾燥し、アルカリ処理を行って活物質化する。この処理を1サイクルとして、これを6回繰り返す、水酸化ニッケル正極を製作する。

⑥ 得られた正極を使用し、負極には公知の方法で作製したカドミウム負極を使用し、公称容量1.2Ahのアルカリ蓄電池を製作する。

【0022】以上の工程で作製したニッケル電極が、従来の方法で製造した電極と比較していかに優れた特性を示すかをテストするために、従来の方法として下記の工程でニッケル電極を製作する。

【0023】[比較例1]多孔性ニッケル焼結基板に何の処理も行わず、実施例の⑤と⑥と同じ工程でアルカリ蓄電池を製作する。

【0024】[比較例2]多孔性ニッケル焼結基板を、80℃で比重が1.30、コバルトを溶解していない苛性ソーダ溶液に30分間浸漬した後、酸素の存在下で、180℃で60分間熱処理を行う。その後、実施例の⑤と⑥と同じ工程でアルカリ蓄電池を製作する。

【0025】[比較例3]多孔性ニッケル焼結基板を、80℃で比重が1.30の苛性ソーダ溶液に30分間浸漬した後、酸素の存在下で180℃で60分間熱処理を行う。苛性ソーダ溶液には、コバルトを飽和状態まで溶解したものを使用する。その後、実施例の⑤と⑥と同じ工程でアルカリ蓄電池を製作する。

【0026】[比較例4]多孔性ニッケル焼結基板を、常温で比重1.05の硝酸コバルトに30分間浸漬し、80℃で60分間乾燥を行った後、80℃で比重1.30の苛性ソーダ溶液中に30分間浸漬した後、酸素の存在下で180℃で60分間熱処理を行った。苛性ソーダ溶液には、コバルトを溶解しないものを使用する。その後、実施例の⑤と⑥と同じ工程でアルカリ蓄電池を製作する。

【0027】[比較例5]多孔性ニッケル焼結基板を、常温で比重が1.20の硝酸コバルトに30分間浸漬し、80℃で60分間乾燥を行った後、80℃で比重が1.30の苛性ソーダ溶液中に30分間浸漬した後、酸素の存在下で180℃で60分間熱処理を行う。苛性ソーダ溶液には、コバルトを溶解していない。その後、実施例の⑤と⑥と同じ工程でアルカリ蓄電池を製作する。

【0028】実施例で得られたニッケル電極と、比較例1～5で得られたニッケル電極を、硝酸ニッケル水溶液中に浸漬して、基板の電位を測定した。水溶液は、温度80℃、比重1.75の高温、高濃度の硝酸ニッケル水溶液とした。測定結果を図1に示している。この図に示すように、比較例1～4のニッケル電極は、高温、高濃度の硝酸ニッケル電極水溶液に腐食されて、ニッケルの溶解電位まで急激に電位が低下している。比較例5のニッケル電極は、多量の酸化コバルトで被覆されているの

で、電位の低下が少ない。

【0029】さらに、製作したアルカリ蓄電池を1.8Aで1時間充電し、1.2A(0.8Vcut)で放電した時のサイクル特性を図2に示している。この図に示すように、比較例1～4で得られたアルカリ蓄電池は、充放電を150回繰り返すと、容量が相当に低下する。これに対して、実施例で製作したアルカリ蓄電池と、比較例5の電池とは、150サイクルにおける容量低下がほとんど起こらない。このように、比較例1～4のアルカリ蓄電池の容量が低下するのは、焼結基板を硝酸ニッケルに浸漬したときに腐食されて、 $\gamma\text{-Ni(OH)}$ が形成され、また、焼結基板が侵食されて脆くなり、サイクルが進行するにつれ活物質の保持体である焼結体の導電性が低下することが原因である。

【0030】図1と図2の測定結果においては、実施例で製作したアルカリ蓄電池と、比較例5の電池とは優れた特性を示す。ただ、比較例5の電池が、図1と図2の試験において優れた特性を示すのは、比較例5の電池では、比重1.20の比較的高濃度の硝酸コバルトを用いて酸化コバルトを生成させており、比重1.05の硝酸コバルトを用いた実施例で得られる電極に比べて、多孔性ニッケル焼結基板の表面が多量の酸化コバルトで被覆されているからである。本発明の実施例で製作したアルカリ蓄電池は、焼結基板の表面に少量のコバルトを付着して、優れた特性を実現している。

【0031】このことを確認するために、図3に示すテストをした。この図は、実施例と比較例5で試作したアルカリ蓄電池を、1.8Aで1時間充電した後、1.2Aで放電したときの電池の放電電位を示している。この図に示すように、本発明の実施例で試作したアルカリ蓄電池は、作動電圧が高くなっており、特に放電末期においてその効果が大きく現れている。それは、ニッケル電極に付着されるコバルト量が少なく、これが電位を低下するのを少なくできるからである。すなわち、本発明の方法で製造したアルカリ蓄電池は、電池の作動電圧を高くすることによって、電池のエネルギー密度を向上することができる。特に電池の終止電圧を高く設定している機器に使用される場合に大きな容量の向上が見られる特長がある。

【0032】

【発明の効果】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法は、焼結基板の表面に、コバルトの化合物を固体の状態で付着した後、水酸化コバルトを生成して固体状のコバルト化合物のピンホールを閉塞している。このため、本発明の方法は、簡単な工程で所定量のコバルトを付着することができ、また、ピンホールが閉塞される状態でコバルトの酸化物をコーティングできる特長がある。したがって、本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極の製造方法は、サイクル寿命が長くエネルギー密度が高く、さらに放電末期まで高い電圧を保持する優

7

た特性のニッケル電極を、能率よく多量生産できる特長を実現する。

【0033】この特長は、簡単な処理で、少量のコバルトを理想的な状態で多孔性ニッケル焼結基板に表面附着できることによって実現される。理想的な状態で焼結基板の表面を被覆するコバルトの酸化物は、焼結基板を、高温、高濃度の含浸液の腐食から効果的に防止することができ、電池のサイクル劣化を防止すると共に、電池

8

の作動電圧を向上し、さらに、エネルギー密度を向上する優れた特長を実現する。

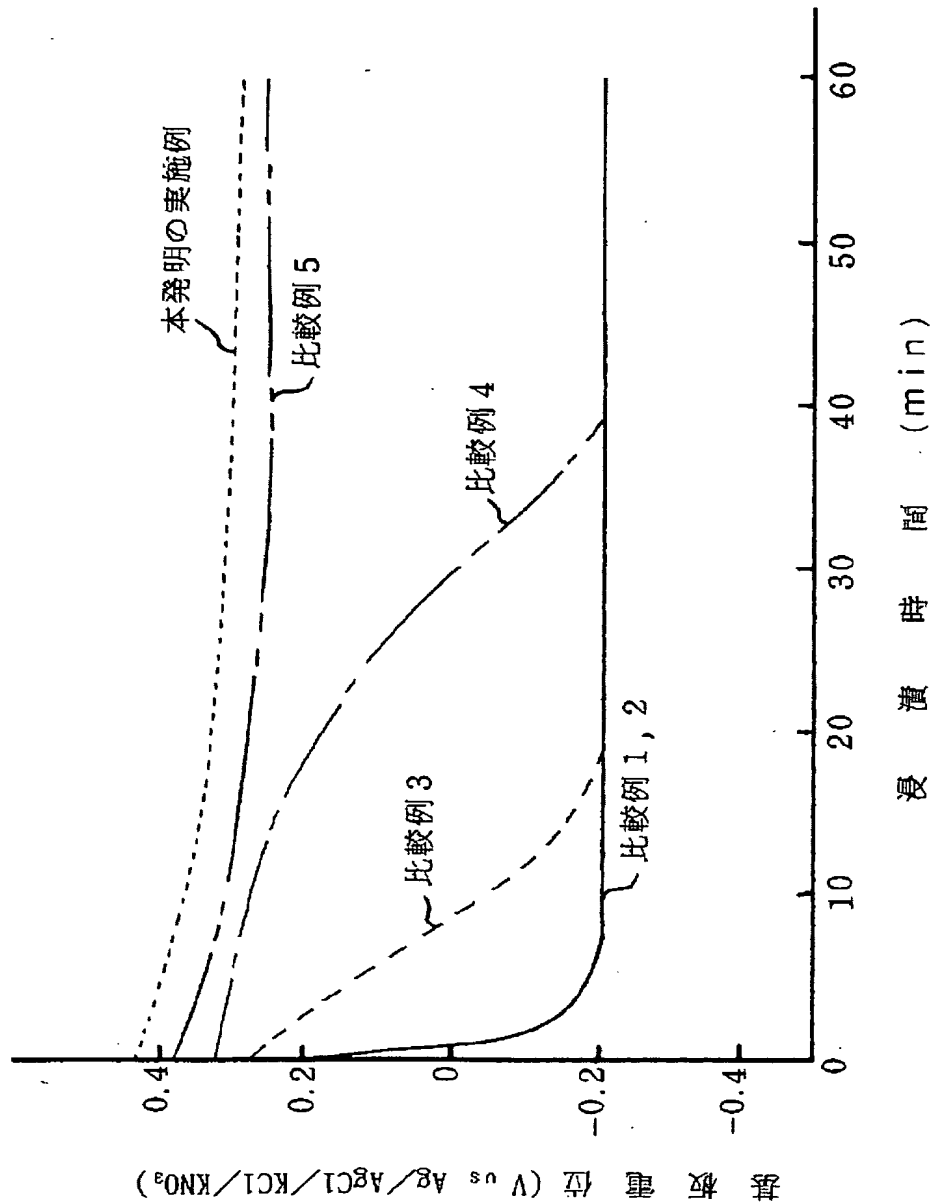
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例と比較例1～5で試作したニッケル電極の電位の変化を示すグラフ

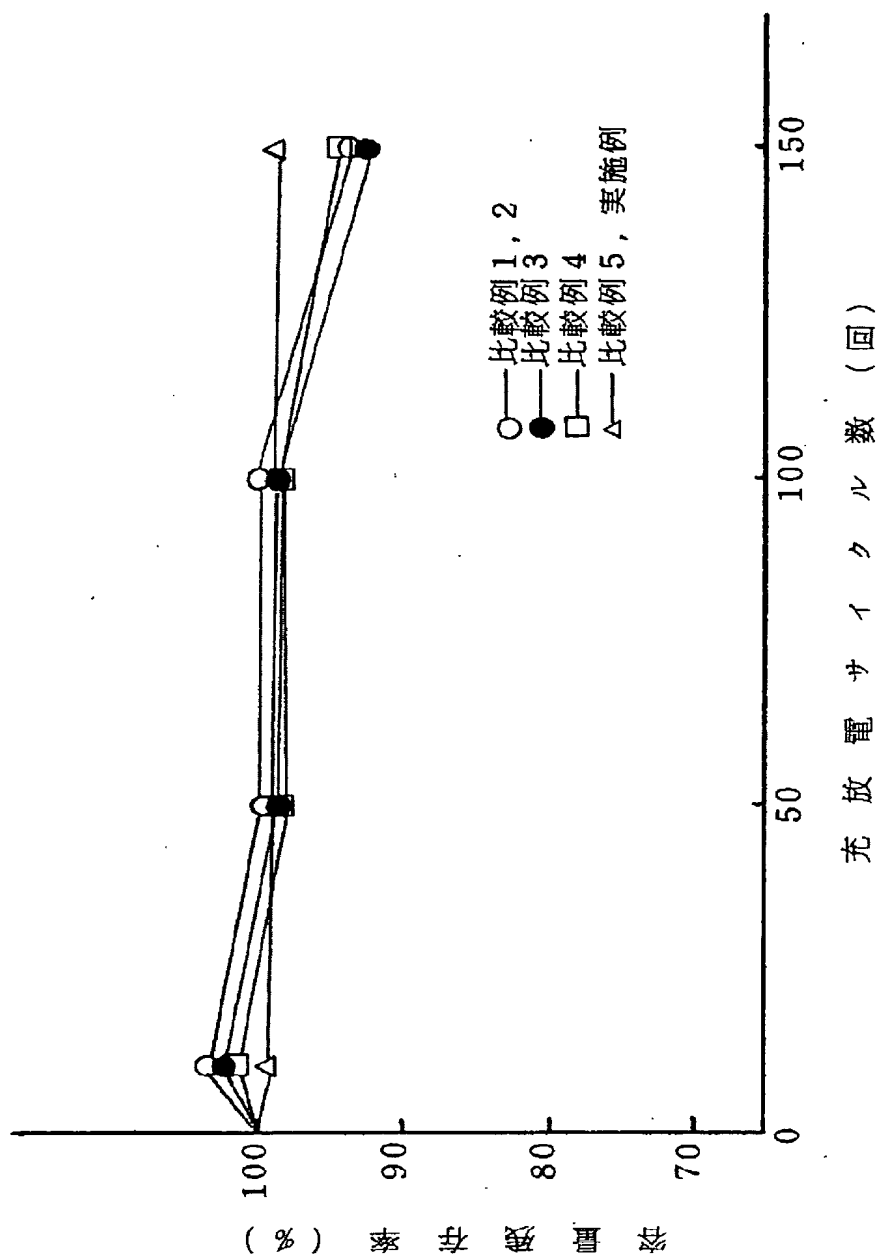
【図2】充放電のサイクル数に対する容量残存率を示すグラフ

【図3】放電時間に対する電圧の変化を示すグラフ

【図1】



【図2】



【図3】

